

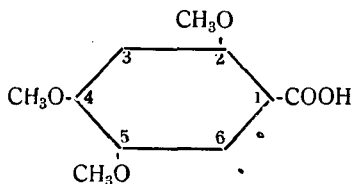
Az asaronsav származékairól.

Irta: HARASZTI JÓZSEF.

Általános rész.

Az asaronsavat *Butlerow* és *Rizza*¹⁾ állították először elő az asaronnak kaliumpermanganattal való oxydatioja útján. Vizsgálataik szerint az asaronsav trimethoxy-benzoésav.

A methoxy-csoportok pontos helyzetét *Gattermann* és *Eggers*²⁾ állapították meg, kik az asaronsavat synthetikus úton is előállították. A synthesis, valamint a vegyület sajátosságai azt bizonyították, hogy az asaronsav oxyhydrochinon-trimethyl-aether-származék, melyben a methoxy-csoportok a carboxyl helyzetéhez viszonyítva a 2.4.5-szénatomokon foglalnak helyet. Pontos szerkezetét tehát a következő képlet fejezi ki:



Fabinyi és *Széki*³⁾ az asaron oxydatioját natriumhydrocarbonatos közegben vezetve, jobb kitermeléssel nyerték az asaronsavat.

Noha az asaronsavat már régen ismerték, sőt szerkezete igazolásául — mint említettem — synthetikus úton is előállították, még az egyszerű, főleg carboxyl-, származékainak ismeretéről sem tesz az irodalom említést. Ennek oka abban keresendő, hogy a methoxy-csoportok speciális helyzete⁴⁾ nagy

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 20. Ref. 222.

²⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 32. 291.

³⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 39. 3680.

⁴⁾ *Fabinyi* és *Széki*: Ber. d. D. Chem. Ges. 39. 3682. és 44. 1476.

mértékben kedvezőtlenül befolyásolja a carboxyl stabilitását, úgy hogy az már aránylag enyhe behatásokra is lehasad a benzolgyűrűről.

Már az 1.2.5.-trimethoxy-benzol viselkedése is amellett szól, hogy a methoxy-csoportok assymetriás elrendeződése a 4. számú szénatomon levő substituens labilitását vonja maga után. A methoxy-csoportok ezen assymetriás elrendeződésével magyarázható az 1.2.5-trimethoxy-benzol 4-es helyzetű mag-hydrogenjének nagy fokú mobilitása is. Így pl.: brómmal katalysator nélkül momentán reagál s 2.4.5.-trimethoxy-brómbenzol keletkezik.⁵⁾ Salétromsav hatására könnyen nitro-csoporttal helyettesíthető a 4-es helyzetű szénatom hydrogenje,⁵⁾ aldehidekkel pedig már enyhe behatásra is triphenylmethan-származékokhoz jutunk.⁶⁾

*Fabinyi és Széki*⁷⁾ asaronsavval végzett vizsgálataik alkalmával azt a meglepő viselkedést észlelték, hogy natriumnitrit hatására 2.5-dimethoxy-1-nitroso-4-phenol keletkezik. A reakcióban a carboxyl lehasad s helyét a nitroso-gyök foglalja el, ugyanekkor a hozzá para-helyzetben levő methoxy-csoport phenol-hydroxyllá alakul át.

81%-os salétromsav hatására szintén lehasad a carboxyl s nitro-csoport lépve a helyébe, 2.4.5-trimethoxy-nitrobenzol keletkezik.⁵⁾

Jégecetes közegben bróm hatására a carboxyl brómmal cserélődik ki.⁷⁾ Rendkívül jellemző a carboxyl-csoport labilitására, hogy az már 20%-os sósavval való, rövid ideig tartó, főzés után is lehasad és oxyhydrochinon-trimethylaetherre alakul át.⁸⁾

Az asaronsav carboxyl-csoportjának előbb vázolt, nagy mértékű labilitása nem sok reményt nyújtott arra, hogy az asaronsav carboxylszármazékait közvetlenül elő lehessen állítani. Valószínűbbnek látszott egyes savszármazékokhoz a reakcióképes savchloridon keresztül eljuthatni. Első célom tehát az asaronsav-chlorid előállítása volt.

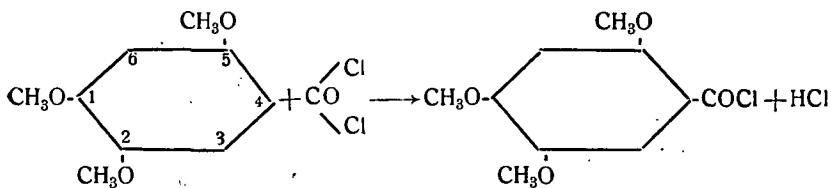
⁵⁾ Fabinyi és Széki: Ber. d. D. Chem. Ges. 39. 3681.

⁶⁾ Széki: Ber. d. D. Chem. Ges. 44. 1476.

⁷⁾ Fabinyi és Széki: Ber. d. D. Chem. Ges. 43. 2681.

⁸⁾ Prof. Széki szóbeli közlése.

Ismerve az asaronsav sajátságait, a sav megkerülésével, szintetikus úton próbáltam először a savchloridot előállítani. Evégből 1.2.5-trimethoxy-benzolt, — melynek 4-es számú mag-hydrogenje rendkívül mozgékony, — aequimolekuláris mennyiségben phosgennel reagáltattam:



Bár a kísérleti körülményeket több irányban módosítottam, (hőmérséklet, közeg, concentratio, katalysator) asaronsav-chloridot nem sikerült nyernem. Minthogy a szintetikus módszer eredményhez nem vezetett, a carboxyl-csoport ismert labilitása ellenére is asaronsavat választottam kiindulási anyagnak. Most már csak arra törekedtem, hogy lehetőleg a legkíméletesebb behatással olyan nyersanyagot nyerjek, amely főrészen asaronsav-chloridból áll.

Az asaronsav már ismertetett, szinte rendellenes viselkedése után, egészen meglepő módon azt találtam, hogy phosphorpentachlorid hatására indifferens (natriummal szárított benzol) oldószerben keletkezik asaronsav-chlorid, mely többé-kevésbé izolálható is.

Tudvalevő dolog, hogy a thionylchlorid aldehyd-, keton-, oxyalkyl-csoportokat tartalmazó savakat a nevezett csoportok érintetlen hagyása mellett alakít át savchloridokká.⁹⁾ Figyelembe véve még azt a tapasztalati tényt is, hogy a thionylchloridos módszer a képződött savchlorid izolálása szempontjából rendszerint sokkal előnyösebb a phosphorpentachloridos módszernél, jobb kitermelést és tisztább anyagot vártam a thionylchloridos módszer bevezetésétől.

Különböző körülmények között vezetett kísérleteimből lezúrt tanulságok alapján tényleg sikerült olyan thionylchloridos módszert találnom, melynek segítségével az asaronsav — csaknem quantitativ termeléssel — a rendkívül bomlékony asaronsav-chloriddá alakítható át.

⁹⁾ H. Meyer Monatshefte f. Ch. 22, 109. és 415. (1903.).

A nyert termék olvadáspontja s a termelési hányad nagy mértékben függ a thionylchlorid tisztaságától. Az előállított asaronsav-chlorid mindenkor asaronsavval van szennyezve, melytől meg nem tisztítható, minthogy oldékonyságuk közös oldószerekben csaknem egyforma. Gyakori átkristályosítás abs. benzolból — mint legalkalmasabbnak bizonyult oldószerből — a savchlorid bomlékonysága miatt egyáltalában nem vezet célhoz. A többszöri kristályosítás során ugyanis asaronsavban mindig dúsabb és dúsabb lesz a termék.

Ezt az alábbi kísérleti adatok igazolják: Abs. benzolból kétszer egymásután átkristályosított termék 110°C -on kezdődő zsugorodás után $115\text{--}116^{\circ}\text{C}$ -on olvad. Ha ezt a terméket 143°C olvadásponttal bíró asaronsavval keverjük, a keverék olvadáspontja *nem mutat depressiót*, ellenkezőleg magasabb lesz: 110°C -on már kezdődik ugyan a zsugorodás, de csak $120\text{--}125^{\circ}\text{C}$ között olvad meg.

A depressio elmaradása, illetőleg az olvadáspont emelkedése csak úgy magyarázható, hogy az asaroylchlorid már eredetileg asaronsavval volt szennyezve, úgy hogy a magasabb olvadáspontú komponens mennyiségének növekedése, természetesen a keverék olvadáspontjának növekedését vonta maga után.

A $115\text{--}116^{\circ}\text{C}$ olvadáspontú terméket abs. benzolból még kétszer átkristályosítva, 120°C -on zsugorodó, $128\text{--}130^{\circ}\text{C}$ között olvadó anyagot kaptam, mely asaronsavval (O. p.: 143°C) való keverés után $132\text{--}136^{\circ}\text{C}$ között olvadt meg.

A $128\text{--}130^{\circ}\text{C}$ olvadáspontú anyagban térfogatos úton meghatároztam a halogent és pedig a következő módon: az anyagot halogenmentes natronlúgban oldottam s az oldatot halogenmentes salétromsavval való közömbösítés után 0.1 n. ezüstnitrát-oldattal titáltam kaliumchromát jelenlétében. E kísérlet azt igazolta, hogy a termék legfeljebb csak 30% asaroylchloridot tartalmaz.

Minthogy a nyerstermékeknek kristályosítással való tisztítása nem járt a kívánt eredménnyel, célszerűnek látszott inkább arra törekedni, hogy már a nyersterméket minél tisztább állapotban állítsam elő. Tiszta thionylchlorid, tiszta asaronsav, megfelelő mennyiségű oldószer (natriummal szárított benzol) és kellő hőmérsékleti viszonyok alkalmazása, a kívánt eredményhez is vezetett.

Minden esetben közvetlenül ezt a gondosan előállított „nyers“-terméket vittem reakcióba. Számos származék termelési hányada arra engedett következtetni, hogy ez az átkristályosítatlan „nyers“-termék aránylag csekély mennyiségű szennyezés mellett egész tömegében asaroyl-chloridból állott.

Bomlékonysága miatt az analysis megfelelő eredményeket nem adott, de reakciói, illetőleg tipikus származékai — melyek jól analizálhatók voltak — kétségtelenül igazolták, hogy a termék asaroyl-chloridból állott.

Az asaronsav-chloridot mindenekelőtt néhány asaroyl-ester előállítására használtam fel. Minthogy a savchlorid alkoholokkal nehezen reagált, alkoholok helyett nátriummal szárított benzolban suspendált nátrium-alkoholatokkal hajtottam végre az észteresítést. A nátrium-alkoholatot olyan feleslegben alkalmaztam, hogy 1 mol. savchloridra 2 mol. alkohol jutson. Ily módon járva el, jobb kitermelést értem el és egyúttal tisztább terméket is kaptam. — Nátrium-phenolat alkalmazása esetén asaronsavas-phenylestert nyertem.

Az esterek olvadáspontjait összehasonlítva, az az említésreméltó anomalia mutatkozik, hogy a homolog-sorban felfelé haladva, az olvadáspont nem növekszik, hanem csökken. Így pl. a methylester 97.5°C -ön, az aethylester 72°C -on olvad, az isoamylester (1-methyl-butan-1-ol) pedig közönséges hőmérsékleten folyékony halmazállapotú. — Igen alacsony a borneylester olvadáspontja is (73°C), melyet különben asaronsav-chloridból és közvetlenül borneolból nyertem.

Az asaroylchlorid amino-csoportot tartalmazó vegyületekkel simán reagál s jól kristályosodó termékeket ad. A reakciót minden egyes esetben abs. benzolos oldatban hajtottam végre s a reakció folyamán felszabaduló sósav-gáz megkötése végett az amino-csoportot tartalmazó komponénst mindenkor feleslegben alkalmaztam; (1 mol. asaroylchloridra 2 mol. amino-vegyület.) Ily módon eljárva, anilinnel, p.-anisidinnel, p.-phenetidinnel, asarylaminnal, továbbá carbamiddal és urethannal a megfelelő acylezett származékok képződése simán és jó kitermeléssel ment végbe. — Az asaryolchlorid abs. benzolos oldatába száraz ammoniák-gázt vezetve, jól kristályosodó asaronsavamidot kaptam. Utóbbi reakció quantitativ kitermeléssel jár s így a képződött savamid a reakcióba vitt

„nyers“-, főleg asaronsavval szennyezett, asaroylchlorid savchlorid-tartalmának mennyiségére enged következtetni. Ha tehát adott mennyiségű asaronsavból frissen készült „nyers“ savchloridot alakítunk át savamiddá, ez utóbbi mennyisége a savchlorid-képződés kitermelési viszonyairól is biztos felvilágosítást nyújt.

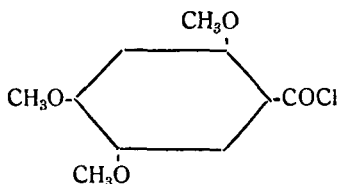
Az asaronsav-amid phosphoroxylchlorid segítségével könnyen átalakítható 2.4.5-trimethoxy-benzonitrillé.

Az asaroylchlorid natrium-acetecetesterrel egy mono- és egy bis-acylezett terméket szolgáltat, melyek mennyiségi viszonya a behatás időtartamától és az alkalmazott hőfoktól függ. Minthogy a mono-acylezett termék enol-módosulata alakjában lúgban könnyen oldódik, a bis-acylezett terméktől való elválasztása különös praeparativ nehézségbe nem ütközik.

Az asaroyl-acetecetester előállításával igen értékes kiindulási anyagot nyertem bizonyos heterocyclusos vegyületek synthesiséhez. Ilyen irányú felhasználásával e dissertatio keretén kívül szándékozom foglalkozni.

Kísérleti rész.

Asaroyl-chlorid.



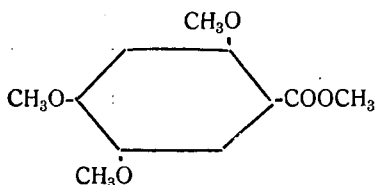
4 g. *Fabinyi és Székli*¹⁰⁾ féle eljárással készült asaronsavat (O. p.: 143 C°) 50 ccm. natriummal szárított benzolban oldunk s az oldathoz 10 ccm. thionylchloridot adunk. A lombikot calciumchloridos csővel elzárt visszafolyó-hűtővel látjuk el és a reakcióelegyet 2 óra hosszat közönséges hőmérsékleten tartjuk, majd 2 óráig vízfürdön melegítjük. Az eleinte enyhén sárgás reakcióelegy mindinkább zöldes-kékessé változik. Ezután a benzolt és a thionylchlorid feleslegét 22 mm.-es vacuumban lepároljuk. A szilárd maradék csaknem fehér színű s főtöme-

¹⁰⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. 39, 3680.

gében asaronsav-chloridból áll, kevés változatlan asaronsav mellett. Bomlékonysága miatt lehetőleg gyorsan és a nedveség tökéletes kizárásával kristályosítandó. Abs. benzolból csaknem fehér színű, kékes árnyalatú, laza szövetű kristályok, illetőleg kristályrögök, melyek 110°C -on kezdődő zsugorodás után $115\text{--}116^{\circ}\text{C}$ között olvadnak. Az olvadék zöld színű, megdermedve pasztellkék. Abs. benzolból való ismételt átkristályosítás után, a vegyület mind magasabb és magasabb olvadáspontot mutat, mivel a savchlorid bomlása folytán mind több és több asaronsavat tartalmaz.

Jellemző szúrós szagú, levegőn füstöl. Natronlúgban felmelegedés közben oldódik. A lúgos oldatból ásványi savval való savanyítás után 143°C -on olvadó asaronsav válik ki.

Asaronsavas-methylester.



Az asaronsavchloridnak abs. methylalkohollal való eszterésítése nem megy simán és rossz kitermeléssel jár. Célszerűbbnek látszott natriummethylattal végezni a reakciót. — 0.46 g. -xylolban porlasztott¹¹⁾ s natriummal szárított benzollal xyloltól megmosott-, finom eloszlású fém-natriumhoz 20 ccm. abs. benzolt és 0.64 g. abs. methylalkoholt adunk. Élénk reakció indul meg. A fokozatosan lanyhuló reakciót vízfürdőn való melegítéssel tesszük teljessé, miután a lombikot calciumchloridos csővel elzárt visszafolyó-hűtővel láttuk el. Az így elkészített, abs. benzolban suspendált natriummethylathoz 2.3 g. asaroylchlorid 20 ccm. abs. benzolos oldatát részletenként adjuk. A szinte pillanatszerűen lejátszódó reakciót élénk hőfejlődés kíséri, miközben natriumchlorid porszerű kiválása és leülepedése észlelhető. A reakciókeveréket 2 óra hosszat közönséges hőmérsékleten, — majd a reakció teljessé tétele végett — $10\text{--}15\text{ percig}$ $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$ -os vízfürdőn tartjuk. Ezután az oldószert 22 mm. -es

¹¹⁾ Brühl, Ber. d. D. Chem. Ges. 35. 2060.

vacuumban elpárologtatjuk. A száraz maradékot kb. 50 ccm. vízzel kezeljük, (natriumchlorid kioldása) szűrőre visszük s 10%-os natriumhydrocarbonat-oldattal, végül dest. vízzel mosuk. Ily módon a savchloridot már eredetileg szennyező asaronsavat, valamint az esetleg feleslegben maradt asaroylchloridot elimináljuk. A nyersterméket szárítás után ligroinból kristályosítjuk.

97·5 C°-on olvadó, fehér — enyhén sárgás árnyalatú — apró, csillogó prizmák.

Jól oldja: alkohol, benzol, acetone. — Nem oldódik: vízben, lúgban.

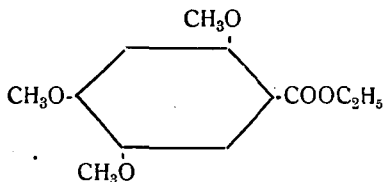
Analysis: I. 4·577 mg. anyag, 2·51 mg. H₂O, 9·75 mg. CO₂.

II. 5·090 mg. anyag, 2·926 mg. H₂O, 10·853 mg. CO₂.

C₁₁H₁₄O₅ formulára:

számított:	talált:	
C = 58·38%	I. 58·10%	II. 58·15%
H = 6·24%	6·14%	6·43%

Asaronsavas-aethylester.



0·46 g. natriumból és 0·92 g. abs. aethylalkoholból ugyanoly módon készítünk abs. benzolos közegben natriumaethylat-suspensiot, mint ahogyan az az asaronsavas-methylesternél a natriummethylatra vonatkozólag le van írva. Az így elkészített natriumaethylat-suspensiohoz 2·3 g. asaroyl-chlorid abs. benzolos oldatát hűtés közben adjuk hozzá. A reakciókeveréket ismételt rázogatózás közben 6 óra hosszat hidegen állni hagyjuk, majd 22 mm.-es vacuumban az oldószert elűzzük. A száraz maradék további feldolgozása úgy történik, mint az asaronsavas-methylesternél.

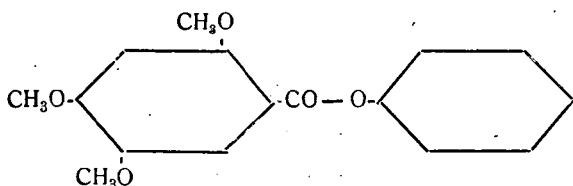
Benzol-ligroin (1 : 10) elegyből kristályosított termék 71—72 C°-on olvad. Halványsárga színű, erősen fénylő kristályok.

Jól oldja: alkohol, benzol, acetone. — Nem oldja: víz, lúg.

Analysis: 5.376 mg. anyag, 3.19 mg. H_2O , 11.86 mg. CO_2 .
 $C_{12}H_{16}O_5$ formulára:

számított:	talált:
C = 59.98%	60.17%
H = 6.72%	6.64%

Asaronsavas-phenylester.



20 ccm. natriummal szárított benzolban — a natrium-methylat és natriumaethylat készítésével analog módon — 1.88 g. phenolból és 0.46 g. natrium-porból natriumphenolat-suspensiot állítunk elő. Ezután 2.3 g. asaroyl-chlorid abs. benzolos oldatát adjuk a suspensiohoz, majd a lombikra calcium-chloridos csővel ellátott visszafolyó-hűtőt szerelve, a reakciókeveréket 4 óra hosszat vízfürdőn melegítjük. Az oldószert 22 mm.-es vácuumban elűzve, a száraz maradékot az asaronsav-methylesternél leírt módon dolgozzuk fel.

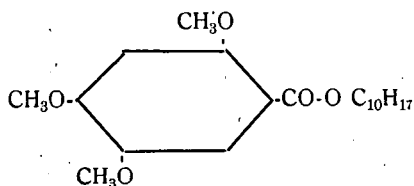
Alkoholból jól kristályosítható, 119 C° -on olvadó, hófehér, csillogó kristálylapok.

Jól oldja: alkohol, benzol, aceton. — Nehezen oldja: ligroin, aether. — Nem oldja: víz, lúg.

Analysis: 5.899 mg. anyag, 2.91 mg. H_2O , 14.375 mg. CO_2 .
 $C_{16}H_{16}O_5$ formulára:

számított:	talált:
C = 66.64%	66.46%
H = 5.60%	5.52%

Asaronsavas-bornylester.



20 ccm. natriummal szárított benzolban 2.3 g. asaroyl-chloridot oldunk s az oldathoz 1.52 g. borneol abs. benzolos

oldatát adjuk. A reakcióelegyet calciumchloridos csővel elzárt visszafolyó-hűtőre szerelt lombikban 4 óra hosszat vízfürdőn forrásban tartjuk. A reakciót sósavgáz fejlődése kíséri. Az oldószert 22 mm.-es vacuumban lepároljuk, majd a száraz maradékba vízgőzt vezetve, a feleslegben maradt borneolt elűzzük. A visszamaradó anyag olajszerűen különül el a víztől s rövid ideig tartó hűtés után megmered. A nyert kristályrögöket szűrőn 10%-os natriumhydrocarbonat-oldattal, majd dest. vízzel jól átmossuk, végül szárítjuk.

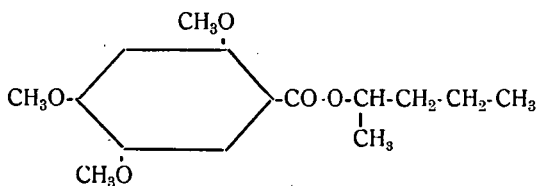
A petroaetherből kristályosított termék 73 C°-on olvad. Hőfehér színű, szálás, laza állományú kristályok.

A közönségesen használt oldószerek mindegyikében hidegen is jól oldódik. Vízen, lúgban nem oldódik.

Analysis: 5·804 mg. anyag, 4·206 mg. H₂O, 14·63 mg. CO₂. C₂₀H₂₈O₅ formulára:

számított:	talált:
C = 68·92%	68·75%
H = 8·10%	8·11%

Asaronsavas-isoamylester.



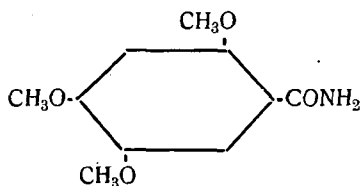
3·52 g. methyl-propyl-carbinolból és 0·92 g. natriumból a natriummethylat készítésével analog módon állítunk elő abs. benzolos oldatban natrium-isoamylat-suspensiot. Az abs. benzolos suspendált natrium-isoamylathoz 4·6 g. asarovychlorid abs. benzolos oldatát adjuk s a reakciókeveréket tartalmazó lombikot chlorcalcium-csőves visszafolyó-hűtővel ellátva; vízfürdőn 2 óra hosszat melegítjük. Ezután az oldószert 22 mm.-es vacuumban elűzzük s a száraz maradékot vízzel kezeljük. A nyert olajos terméket aetherrel kivonjuk, az aetheres oldatot vízmentes natriumsulfattal szárítjuk, majd az aethert, valamint a feleslegben maradt isoamylalkoholt, ledestilláljuk. A maradékot 0·2 mm.-es vacuumban ismételtén frakcionáljuk.

Világos-sárga színű, csaknem szagtalan, sűrű olaj, mely 0·2 mm. nyomásnál 142 C°-on desztillál.

Analysis: 5·904 mg. anyag, 4·223 mg. H₂O, 13·778 mg. CO₂.
C₁₅H₂₂O₆ formulára:

számított:	talált:
C = 63·79%	63·64%
H = 7·86%	8·00%

Asaronsav-amid.



2·3 g. asaroylchlorid natriummal szárított benzollal készített oldatába 1/2 óra hosszat szárított ammoniák-gázt vezettem. A fehér-kristály kiválással járó reakciót erős felmelegedés kíséri. A kivált nyagot szűrtem; híg ammoniumhydroxyddal, majd deszt. vízzel mostam.

A megszártott anyagot alkoholból kristályosítva, 184·5 C°-on olvadó hófehér, fénylő, túalakú kristályokat nyertem.

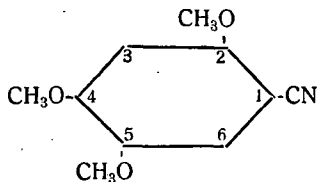
Jól oldja: acetone. — Kevéssé oldja: víz, alkohol. — Nem oldja: benzol, ligroin, lúg.

Mercurioxyddal vizes-alkoholos oldatban forralva, 222·5 C°-on olvadó Hg-tartalmú származékot ad.

Analysis: 6·294 mg. anyag, 3·37 mg. H₂O, 13·080 mg. CO₂.
C₁₀H₁₃O₄N formulára:

számított:	talált:
C = 56·84%	56·68%
H = 6·21%	5·99%

2.4.5.-Trimethoxy-benzo-nitril.



1 g. asaronsav-amidhoz 5 g. phosphoroxychloridot

adunk,¹²⁾ a lombikot calciumchloridos-csővel ellátott visszafolyó-hűtővel szereljük fel s a reakcióelegyet $\frac{1}{2}$ óra hosszat 80—90 C°-on tartjuk. Ezután a phosphoroxychloridot 22 mm.-es vacuumban elűzzük s a maradékot szűrőre visszük, majd 10%-os natriumhydrocarbonat-oldattal, végül dest. vízzel jól átmoszuk. Az így nyert terméket alkoholból kristályosítjuk.

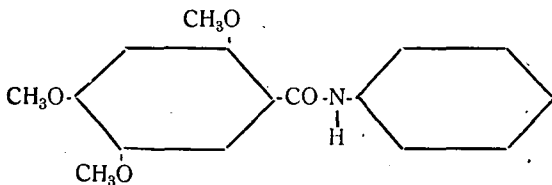
112·5 C°-on olvadó, halvány-sárga színű, laza, selymes szálak.

Jól oldja: aceton. — Kevéssé oldja: alkohol, benzol. — Nem oldja: lúg, víz.

Analysis: 5·756 mg. anyag, 2·967 mg. H₂O, 13·14 mg. CO₂.
C₁₀H₁₁O₃N formulára:

számított:	talált:
C = 62·15%	62·26%
H = 5·74%	5·77%

Asaroyl-anilid.



2·3 g. asaroylchlorid natriummal szárított benzollal készített oldatához 1·86 g. anilin abs. benzolos oldatát adva, a reakcióelegyet visszafolyó-hűtővel ellátott lombikban 4 óra hosszat forraljuk. Az oldószert 22 mm.-es vacuumban lepároljuk s a száraz maradékot dest. vízzel szűrőre visszük; előbb 10%-os natriumhydrocarbonat-oldattal, majd híg sósavval, végül meleg dest. vízzel mossuk. Szárítás után az anyagot alkoholból kristályosítjuk.

154·5 C°-on olvadó, hófehér, csillogó, kristálylapok.

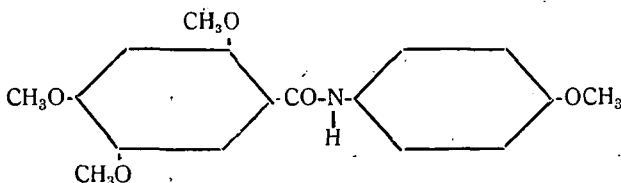
Jól oldja: aceton. — Kevéssé oldja: benzol, alkohol. — Nem oldja: víz, lúg, ligroin.

¹²⁾ Houben—Weyl III. 11.

Analysis: 5.361 mg. anyag, 2.73 mg. H_2O , 13.10 mg. CO_2 .
 $C_{16}H_{17}O_4N$ formulára:

számított:	talált:
C = 66.87%	66.64%
H = 5.97%	5.70%

Asaroyl-anisidin.



2.3 g. asaroylchlorid natriummal szárított benzollal készült oldatához 2.46 g. p.-anisidin abs. benzolos oldatát adva, calciumchloridos-csővel lezárt visszafolyó-hűtőre szerelt lombikban 4 óra hosszat forraljuk. Az oldószert 22 mm.-es vácuumban elűzve, a száraz maradékot az asaroyl-analidnél leírt módon dolgozzuk fel.

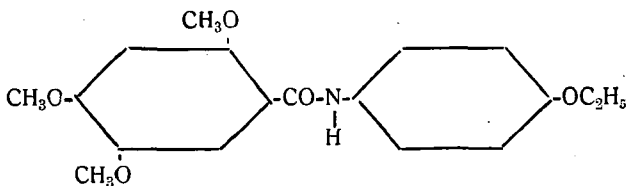
Az alkoholból kristályosított anyag 117 C° -on olvad. Ezüstfehér, csillogó kristálylapok.

Jól oldja: benzol, ligroin, aceton. — Kevéssé oldja: alkohol. — Nem oldja: víz, lúg.

Analysis: 5.66 mg. anyag, 3.01 mg. H_2O , 13.39 mg. CO_2 .
 $C_{17}H_{19}O_5N$ formulára:

számított:	talált:
C = 64.32%	64.52%
H = 6.04%	5.95%

Asaroyl-phenetidin.



2.3 g. asaroylchloridot 20 ccm. natriummal szárított benzolban oldunk s az oldathoz 2.74 g. p.-phenetidin abs. benzolos oldatát adva, calciumchloridos-csővel ellátott visszafolyó-

hűtőn 4 óra hosszat forrásban tartjuk. A továbbiakban úgy járunk el, mint az asaroyl-anilidnél.

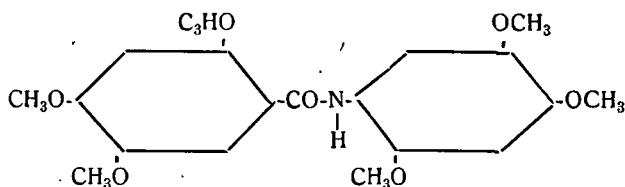
Az alkoholból kristályosított anyag 130 C°-on olvad. Fehéres, rózsaszín árnyalatú, selymesen fénylő tűk.

Oldja: benzol, aceton. — Kevéssé oldja: alkohol, ligroin. — Nem oldja: víz, lúg.

Analysis: 5·789 mg. anyag, 3·34 mg. H₂O, 13·88 mg. CO₂. C₁₈H₂₁O₅N formulára:

számított :	talált :
C = 65·22%	65·39%
H = 6·39%	6·46%

N-Asaroyl-asarylamin.



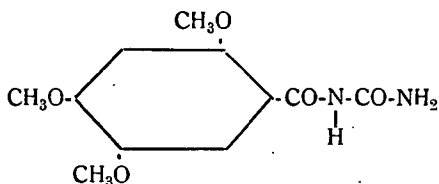
1·2 g. asaroyl-chlorid 10 ccm. abs. benzolos oldatához 1·3 g. asarylamin 20 ccm. abs. benzolos oldatát adva, a reakcióelegyet chlorcalcium-csőves visszafolyó-hűtővel ellátott lombikban vízfürdőn 4 óra hosszat forraljuk. Ezután az oldószert 22 mm.-es vacuumban elűzzük s a maradékot szűrőn 10%-os natriumhydrocarbonat-oldattal, majd híg sósavval, végül dest. vízzel jól átmoszuk. Szárítás után a sötétbarna terméket benzol-ligroin (1 : 2) eleggyel ismételten extraháljuk. A nyert termék alkoholból többször kristályosítva, fehéres rózsaszínű, selymesen fénylő, szálas, tű-alakú kristályokat ad, melyek 146·5 C°-on olvadnak.

Jól oldja: benzol, aceton. — Kevéssé oldja: ligroin, alkohol. — Nem oldja: víz, lúg.

Analysis: 5·451 mg. anyag, 3·01 mg. H₂O, 12·16 mg. CO₂. C₁₉H₂₃O₇N formulára:

számított :	talált :
C = 60·45%	60·79%
H = 6·14%	6·18%

Asaroyl-carbamid.



2·3 g. asaroyl-chlorid 20 ccm. abs. benzolos oldatához 1·2 g. finoman elporított carbamidot adunk. A reakciókeveréket calciumchloridos-csővel ellátott visszafolyó-hűtőn 4 óra hosszát forraljuk. Ezután az oldószert 22 mm.-es vácuumban elűzzük, a száraz maradékot szűrőn 10%-os natriumhydrocarbonat-oldattal, majd vízzel jól átmossuk s szárítás után alkoholból kristályosítjuk. A kitermelés szárított nyersanyagra csaknem quantitativ.

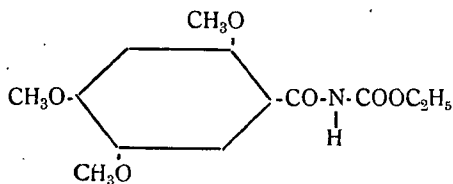
215·5 C°-on olvadó, hófehér, apró, csillogó, kemény tűk.

Jól oldja: aceton. — Kevéssé oldja: alkohol. — Nem oldja: benzol, ligroin, víz, lúg.

Analysis: 5 211 mg. anyag, 2·61 mg. H₂O, 9·97 mg. CO₂.
C₁₁H₁₄O₅N₂ formulára:

számított:	talált:
C = 51·94%	52·18%
H = 5·55%	5·60%

Asaroyl-urethan.



2·3 g. asaroylchlorid 20 ccm. abs. benzolos oldatához 1·78 g. finoman porított urethant adunk. A reakciókeveréket tartalmazó lombikot calciumchloridos csővel elzárt visszafolyó-hűtővel látjuk el és vízfürdőn 4 óra hosszát melegítjük. A további feldolgozásmód megegyezik az asaroyl-carbamidnál leírt eljárással. A nyert terméket alkoholból kristályosítjuk.

168 C°-on olvadó, hófehér, csillogó, tűalakú kristályok. Az anyag olvadáspontján gázfejlődés kíséretében elbomlik. A

lehüléskor megdermedt anyag csak 185—192 C°. között olvad meg újból.

Jól oldja: aceton. — Kevésé oldja: alkohol, forró víz. — Nem oldja: benzol, ligroin, hideg víz, lúg.

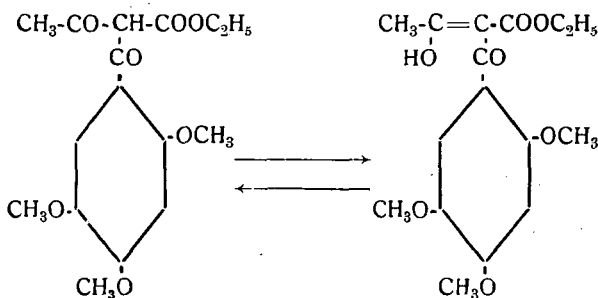
Analysis: I. 5.41 mg. anyag, 3.00 mg. H₂O, 10.99 mg. CO₂.

II. 5.624 mg. anyag, 3.14 mg. H₂O, 11.405 mg. CO₂.

C₁₈H₁₇O₆N formulára:

számított:	talált:
C = 55.10%	I. 55.40%; II. 55.31%
H = 6.05%	6.20%; 6.25%

Asaroyl-acetecetester.



¹³⁾ 4.6 g. asaronsavchloridot 100 ccm. abs. aetherben oldunk, az oldathoz 6 g. finoman porított natrium-acetecetestert adva, a lombikot calciumchloridos-csővel zárjuk el. A reakcióelegyet gyakori rázogatas közben 2 óra hosszat közönséges hőmérsékleten — majd visszafolyó-hűtő beiktatása után — 1 óra hosszat 30—40 C°-on tartjuk. Az aethert vacuumban elűzzük s a száraz maradékot 40 ccm. jeges vízzel kezeljük. A kevés oldatlanul maradt résztől megszűrjük s az oldatot választótölcsérben 3%-os, hűtött kénsavval éppen csak semlegesítjük. A kivált fehéres anyagot aetherrel extraháljuk. Az aetheres részt vízzel való átrázás után elkülönítjük, majd vízmentes natriumsulfattal szárítjuk. Az aethernek vacuumban való elűzése után sárgás színű kristályos anyag marad vissza, melyet acetecetester szennyez.

Abs. methylalkoholból többször kristályosított anyag 115—115.5 C°-on olvad. Sárgás-fehér színű, apró oszlopos kristályok.

¹³⁾ L. Annalen d. Chem. 291. 66. (Claisen.)

Jól oldja: benzol, aceton. — Kevéssé oldja: aether, alkohol, ligroin. — Nem oldja: víz. Lúgban, natriumcarbonat-oldatban lassan bár, de teljesen feloldódik.

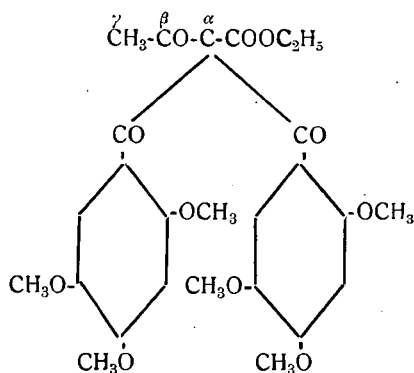
Ferrichloriddal alkoholos oldatban vörösbarna színeződést mutat (enol-reakció).

Ha a termék alkoholos oldatához igen híg cuprisufatoldatot adunk s az oldatot ammoniumhydroxyddal semlegesítjük, zöldes-kékes amorfi por alakjában nyerjük a réz-sóját, mely a használatos oldószerek (organikus) egyikében sem oldódik, még forralva sem. A forró alkohollal és forró vízzel mosott, szárított anyag magas hőfokon olvad.

Analysis: 5.457 mg. anyag, 2.98 mg. H_2O , 11.82 mg. CO_2 . $C_{10}H_{20}O_7$ formulára:

számított:	talált:
C = 59.23%	59.07%
H = 6.22%	6.11%

α . α -Di-asaroyl-acetecetester.



4.6 asaroylchloridot 100 ccm. abs. aetherben oldunk s az oldathoz 6 g. finoman elosztott natrium-acetecetestert adva, rövid idei állás után calciumchloridos-csővel ellátott visszafolyó-hűtőn 2 óra hosszat forraljuk. Ezután az aethert vacuumban elűzzük. A száraz maradékot 40 ccm. jeges vízzel kezeljük s 10—15 ccm. hűtött 1%-os natronlúgot adva hozzá, rövid ideig állni hagyjuk, majd szűrjük. A szűrőn visszamaradt — tekintélyes mennyiségű — anyagot még kevés jeges vízzel átmossuk, szárítjuk és alkoholból kristályosítjuk.

127—127·5 C°-on olvadó, fehér színű mikrokristályok.

Jól oldja: benzol, acetón. — Kevéssé oldja: alkohol. — Rosszul oldja: ligroin, aether. — Nem oldja: víz, lúg.

Híg alkoholos oldatban — ellentétben az asaroyl-acetecetesterrel — ferrichloriddal színeződést alig ad.

Analysis: I. 5·498 mg. anyag, 2·96 mg. H₂O, 12·143 mg. CO₂.

II. 5·263 mg. anyag, 2·78 mg. H₂O, 11·594 mg. CO₂.

C₂₆H₃₀O₁₁ formulára:

számított:	talált:
C = 60·20%	I. 60·24%; II. 60·08%
H = 5·84%	6·03%; 5·91%

Az aether elűzése után nyert száraz maradék feldolgozásánál kapott vizes-lúgos szűredéket az asaroyl-acetecetester-nél leírt módon tovább kezelve, az asaroyl-acetecetesterrel azonos terméket kapunk.

Molekula-súly meghatározás Rast módszerével: I. 5·5 mg. anyag, 51·2 mg. camphor, depressio: 7·6 C°. II. 4·7 mg. anyag, 43·3 mg. camphor, depressio: 8·0 C°.

C₂₆H₃₀O₁₁ formulára számított molekula-súly: 518·24, talált: I. 565 és II. 542.

Dolgozatomat a M. Kir. Ferencz József-Tudományegyetem I. sz. Vegytani Intézetében készítettem.

Az intézet igazgatójának, dr. Széki Tibor egyetemi nyilv. r. tanár úrnak, ez úton is őszinte, hálás köszönetet mondok a rendelkezésemre bocsátott rendkívül értékes kiindulási-anyagért, valamint nagybecsű, útbaigazító tanácsaiért, melyekkel munkám előbbrejutását lehetővé tette.

Hálás köszönetemet fejezem ki ezen a helyen is dr. Bruckner Győző okl. vegyész-mérnök, egyetemi tanársegéd kollégámnak, aki az előállított vegyületeim elemzéseiben nagy segítségemre volt és az organikus mikro-elemzés egyes módszereivel megismertetett.

A mikro-analysiseket az Országos Magyar Természettudományi Alap anyagi támogatásával beszerzett készülékekkel végeztem el.

Szeged, 1931. március hó.